

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/02466 A1

(51) 国際特許分類7: C08G 73/10, C07C 211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80, G02F 1/1337

Hideyuki) [JP/JP]. 仁平貢康 (NIHIRA, Takayasu) [JP/JP]. 磯貝英之 (ISOGAI, Hideyuki) [JP/JP]. 遠藤秀幸 (ENDOU, Hideyuki) [JP/JP]. 袋裕善 (FUKURO, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04250

(22) 国際出願日: 2000年6月28日 (28.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 弁理士 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼業ビル Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(30) 優先権データ: 特願平11/185164 1999年6月30日 (30.06.1999) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

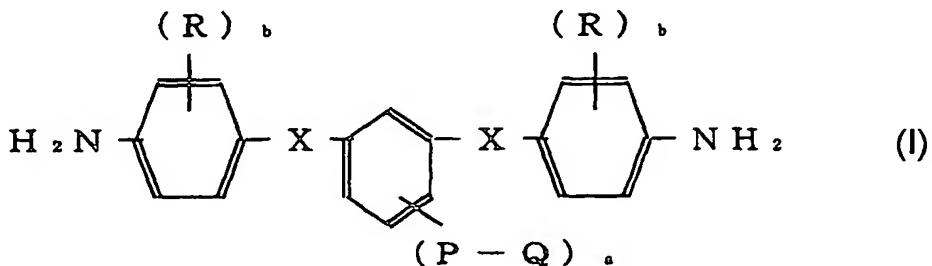
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

添付公開容類:  
— 国際調査報告書(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保坂和義 (HOSAKA, Kazuyoshi) [JP/JP]. 繩田秀行 (NAWATA,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: DIAMINOBENZENE DERIVATIVE, POLYIMIDE OBTAINED THEREFROM, AND LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT FILM

(54) 発明の名称: ジアミノベンゼン誘導体及びそれを用いたポリイミド並びに液晶配向膜



(57) Abstract: A diaminobenzene derivative represented by general formula [1]; a polyimide which is obtained by reacting one or more diamines comprising at least 1 mol% the diaminobenzene derivative with at least one compound selected among tetracarboxylic dianhydrides and derivatives thereof to form a polyimide precursor having a reduced viscosity of 0.05 to 5.0 dl/g (in 30°C N-methylpyrrolidone in a concentration of 0.5 g/dl) and causing the precursor to undergo ring closure; and a liquid-crystal alignment film which comprises the polyimide and has excellent evenness in liquid-crystal alignment. In said formula [1] X and P each is a single bond, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, or NHCO-; Q is C<sub>1-22</sub> linear alkyl or linear fluoroalkyl; R is fluorine, methyl, or trifluoromethyl; and a and b each is an integer of 1 to 4.

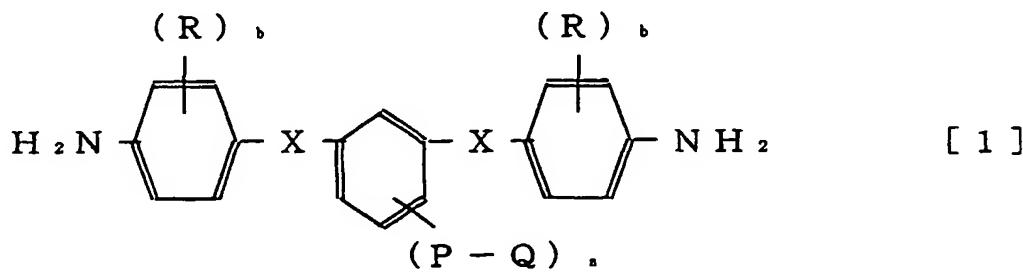
WO 01/02466 A1

[統英有]



## (57) 要約:

本発明は、一般式 [1] で表されるジアミノベンゼン誘導体、該ジアミノベンゼン誘導体を少なくとも 1 モル% 含有するジアミンとテトラカルボン酸 2 無水物及びその誘導体とから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を反応させ、還元粘度が 0.05 ~ 5.0 dl/g (温度 30 °C の N-メチルピロリドン中、濃度 0.5 g/dl) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させてなるポリイミド、及び該ポリイミドを含有してなる液晶配向均一性に優れた液晶配向膜に関する。



(X 及び P はそれぞれ単結合、-O-、-COO-、-OCOO-、-CONH- 又は NHCO- であり、Q は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状アルキル基または直鎖状フッ素含有アルキル基、R はフッ素、メチル基又はトリフルオロメチル基、a 及び b はそれぞれ 1 ~ 4 の整数)

## ジアミノベンゼン誘導体及びそれを用いたポリイミド並びに液晶配向膜

## 技術分野

本発明は、新規なジアミノベンゼン誘導体及び該化合物を原料の一つとして合成されるポリイミド並びに該ポリイミドを含有してなる液晶配向膜に関するものであり、更に詳しくは工業的に製造容易な特定の構造を有するジアミン及びそれを用いたポリイミド並びに液晶配向膜に関するものである。本発明のジアミンを用いて合成されるポリイミドは、液晶表示素子の配向膜として用いるのに特に有用である。

## 背景技術

従来ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられている。しかし、近年の電気・電子分野の発展は目覚ましく、それに対応して、用いられる材料に対しても益々高度な特性が要求されるようになっている。中でも液晶表示素子の配向膜用途においては、塗膜表面の均質性と耐久性故に、従来よりポリイミドがもっぱら用いられてきた。しかし、液晶表示の高密度化、高性能化が図られる中で、ポリイミド塗膜の表面特性が重視され、従来のポリイミドにはない新たな特性の付与が必要になってきている。

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。

このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面

に均一に平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角（以下、チルト角という）をもって配向させることが重要である。この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、従来より二つの方法が知られている。

第一の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対して斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。

第二の方法は、基板表面に有機被膜をもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。

液晶配向膜の分野においては、ポリイミドなどの有機膜をラビングする方法では、従来高いチルト角を安定に得ることは困難であった。これを解決する手段として、特開昭62-297819号公報には、長鎖アルキル化合物とポリイミド前駆体の混合物よりなる液晶配向処理剤が提案されている。更に、特開昭64-25126号公報には、アルキル基を有するジアミンを原料としたポリイミドよりなる液晶配向処理剤が提案されている。この様に、ポリイミド中にアルキル基を導入して液晶のチルト角を高めようとする試みは数多くなされ、チルト角を高めることに関しては可能となった。

近年、TN表示素子の発展には目を見張るものがあり、液晶配向膜にもこれまでにない多くの特性が要求されるようになってきた。その中でも特にチルト角の安定化と配向の均一性向上の両立は液晶配向膜の本質的特性の改善といった観点から益々重要になってきている。

特開昭64-25126号公報からも明らかなように、従来から知られかつもっぱら用いられているアルキルジアミンはフェニレンジアミン構造にアルキル基を連結してなることを特徴とする。しかしながら、従来知られているアルキル基含有ジアミンを用いると、ポリイミドを合成する際、アルキル基が立体障害とし

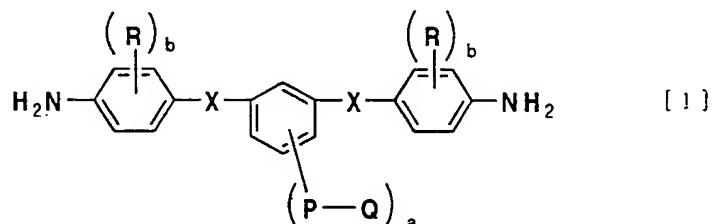
て作用するため反応性が低くなり、重合に時間がかかったり、ある場合にはほとんど重合が進行しないなどの問題があった。重合に時間がかかる点は工業的製造の点、また低重合反応性はポリイミドの配向膜としての耐久性の点から問題となっていた。またかかる低反応性は当然、他のジアミンと共に重合を行った場合、反応速度の差として現れる。得られるポリイミドは繰り返し単位の均一性といった観点からは必ずしも均一ではなく、結果として液晶配向膜にした際、所望のチルト角は得られても液晶配向の均一性といった観点からは必ずしも満足のいくものではなかった。

これらの問題は、今後のTN素子に代表される高品位、高精細な液晶表示素子に於いて、更なる特性向上を図る上では極めて重要な課題である。すなわちこの点に寄与する、すぐれた反応性を有するアルキルジアミンとこれを構成要素とするポリイミドならびにポリイミド液晶配向膜が切望されていた。

### 発明の開示

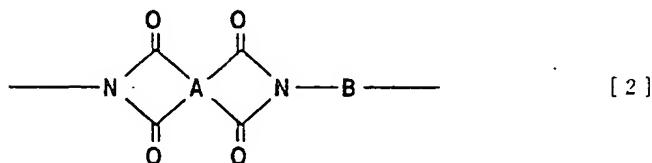
本発明は、上述の事情に鑑みなされたものである。本発明者等は、本目的を達するために詳細且つ系統的に鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、一般式 [1]



(式中、XおよびPはおのおの独立に単結合または—O—、—COO—、—OCO—、—CONH—、—NHC O—より選ばれる2価の有機基であり、Qは炭素数1～2の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基を表し、aは1～4の整数で置換基の数を表し、Rはフッ素、メチル基及びトリフルオロメチル基より選ばれる置換基であり、bは0～4の整数で置換基の数を表す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体に関するものである。

また、本発明は前記の一般式 [1] で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも 1 モル% 含有するジアミンとテトラカルボン酸 2 無水物及びその誘導体とから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を反応させ、還元粘度が 0.05 ~ 5.0 dl/g (温度 30 °C の N-メチルピロリドン中、濃度 0.5 g/dl) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させてなる、一般式 [2]



(式中、A はテトラカルボン酸を構成する 4 値の有機基を表し、B はジアミンを構成する 2 値の有機基を表す。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミドに関するものである。

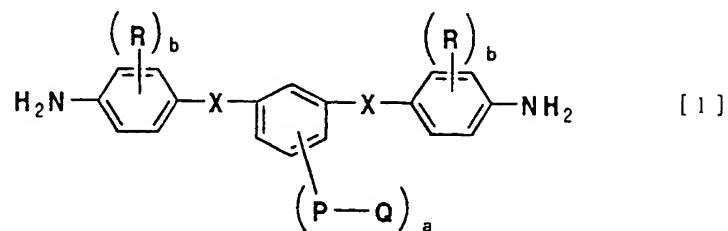
さらに本発明は、上記ポリイミドを含有してなる液晶配向膜に関する。  
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、ポリイミド、ポリアミドなどの原料として有用である。更に、これを原料の 1 つとして用い、側鎖にアルキル基やフルオロアルキル基を有するポリイミドが得られる。このポリイミドは、半導体用絶縁膜、光学素子用耐熱保護膜などにも有用であるが、特に液晶表示素子の配向膜として有用であり、ポリイミド前駆体製造時の重合が速やかに、高いチルト角を容易に与え、液晶の配向性が良好などの特性を具備する。

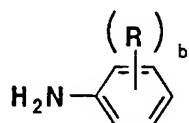
特に本発明は、アルキル基を有する特定のジアミノベンゼン誘導体を用いることで速やかに所望の繰り返し単位を有するポリイミドを得ること。またこのジアミンから得られる特定のポリイミドを液晶配向膜として用いることで、液晶に対するチルト角付与と高い配向の均一性を実現することが大きな目的である。そのためには一般式 [1] における Q は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状アルキル基もしくはフルオロアルキル基であり、これはチルト角の大きさを制御する上で必須であり、これらは連結部 P を介してポリイミド主鎖に連結される。また X は p-アミノフ

エニル基を連結するために必須である。またRはテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体との重合反応性を考慮した場合、アミノ基の求核性を損なわない範囲内でポリイミドの表面特性を制御する上で必要である。

一般式 [ I ]

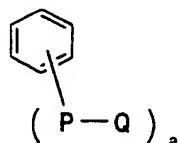


(式中、XおよびPはおのおの独立に単結合または-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHC(O)-より選ばれる2価の有機基であり、Qは炭素数1～22の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基を表し、aは1～4の整数で置換基の数を表し、Rはフッ素、メチル基及びトリフルオロメチル基より選ばれる置換基であり、bは0～4の整数で置換基の数を表す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体は、特定の構造を有するジアミンであって、下記の二つのアミン部と



(式中、R及びbは式 [1]と同じである。)

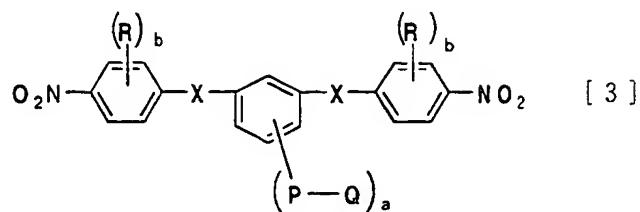
連結部Xを介して、下記のアルキルもしくは含フッ素アルキルベンゼン部から構成される。



(式中、P、Q及びaは式 [1]と同じである。)

その合成方法は特に限定されるものではない。たとえば以下の方法により合成することができる。

すなわちジアミンの合成においては対応する一般式 [3] で示す



(式中、X、P、Q、a及びbは式 [1] と同じである。)

ジニトロ体を合成し、更に、通常の方法でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。

尚、a及びbは、各々独立に置換基の数を表し、aは1～4の整数より選ばれるが、表面特性とのかねあいから1或いは2が望ましく、bは同様に0～2の整数より選ばれる。

連結部XおよびPはおのおの独立に、単結合、エーテル結合-O-、エステル結合-COO-、逆エステル結合-OOC-、アミド結合-CO NH-、逆アミド結合-NHCO-などの結合基であり、重合反応性の観点からエーテル結合、エステル結合、アミド結合が特に好ましい。

これらの結合基は通常の有機合成的手法で形成させることができる。例えば、エーテル結合では対応するハロゲン誘導体と水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、アミド結合では対応する酸クロリドとアミノ基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたりする方法が一般的である。また単結合では種々の方法があるが、グリニヤ反応、芳香環のフリーデルークラフツアシル化法、キシナー還元法さらにクロスカップリング法などの一般的有機合成手法を用いることで適宜連結することが可能である。

ジニトロ部形成のための原料の具体例としては、結合部Xの形成のための置換基は例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、ハロゲン化アシル基、カルボニル基で2置換された置換基Qおよび連結基Pを含むベン

ゼンであり、これらを置換されたp-ニトロベンゼン誘導体で連結することにより所望の目的とするジニトロ化合物にできる。

2置換されたベンゼン誘導体の具体例は、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸クロリド、3,5-ジカルボキシフェノール、3,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノフェノールなどがある。またp-ニトロベンゼン誘導体としてはp-ニトロフルオロベンゼン、p-ニトロクロロベンゼン、p-ニトロブロモベンゼン、p-ニトロヨードベンゼン、p-ニトロフェノール、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸クロリド、2-メチル-4-ニトロフェノール、2-トリフルオロメチル-4-ニトロフェノール、2-メチル-4-ニトロ安息香酸、2-メチル-4-ニトロ安息香酸クロリド、2-トリフルオロメチル-4-ニトロ安息香酸、2-トリフルオロメチル-4-ニトロ安息香酸クロリド、アセトアニリドなどがある。原料の入手性、反応性の点からこれらの組み合わせは目的に応じ適宜選択される。なおここに示したものはほんの一例であることは言うまでもない。

一般式 [I] における鎖状置換基Qは、炭素数1～22の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基である。炭素数としては対応するポリイミドを配向膜として用いた場合に目的とするチルト角を得るために適宜選択することができる。

以上述べたような製造方法により得られる前記一般式 [I] で表される本発明のジアミノベンゼン誘導体は、テトラカルボン酸2無水物、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸などのテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体との重縮合をおこなうことにより、側鎖に特定の構造を有するポリイミドを合成することができる。

本発明のポリイミドを得る方法は特に限定されない。具体的にはテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の化合物と前記ジアミンを反応、重合させてポリイミド前駆体とし、閉環イミド化して得ることができる。

本発明のポリイミドを得るために使用されるテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体は特に限定されない。

その具体例を挙げると、ピロメリット酸2無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラ

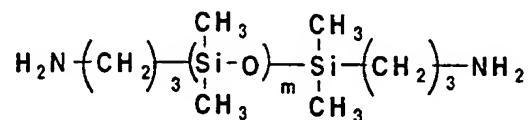
カルボン酸2無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸2無水物、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,3,3',4-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル2無水物、3,3'4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン2無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン2無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン2無水物、2,3,4,5-ピリジンテトラカルボン酸2無水物、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ピリジン2無水物などの芳香族テトラカルボン酸2無水物及びこれらのテトラカルボン酸並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸2無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸2無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロヘキサ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸2無水物などの脂環式テトラカルボン酸2無水物及びこれらのテトラカルボン酸並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸2無水物などの脂肪族テトラカルボン酸2無水物及びこれらのテトラカルボン酸並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

特に液晶配向膜用途としては、塗膜の透明性の点から脂環式テトラカルボン酸2無水物及びこれらのテトラカルボン酸並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、特に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸2無水物、ビシクロ[3,3,0]オクタン-2-テトラカルボン酸2無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3,5:62無水物が好ましい。又、これらのテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

本発明は、テトラカルボン酸2無水物及びその誘導体と一般式[I]で表され

るジアミノベンゼン誘導体（以下、ジアミン [I] と略す）とそれ以外の一般的ジアミン（以下、一般ジアミンと略す）を共重合することもできる。

この際用いられる一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される1級ジアミンであって、特に限定されるものではない。敢えてその具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には、



（式中、mは1から10の整数を表す）

等のジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン [I] のモル数の割合を調節することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改質でき、更に液晶配向膜として用いる場合には、液晶との濡れ性、更には、液晶のチルト角を高めることが可能である。この際使用するジアミンの

総モル数に対するジアミン [I] のモル数の割合は少なくとも 1 モル% である。

また液晶配向膜として用いる場合、実使用上適切な重合度のポリイミドを得易いこと、或いは一般的な液晶表示方式（例えばツイステッドネマティック方式等）において必要とされるチルト角としては数度～10数度程度が多用されること、などの点から、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン [I] のモル数の割合はQのアルキル数にもよるが、1モル%～100モル%範囲とするのが一般的である。また垂直配向方式の場合は該ジアミン [I] のモル数の割合は40モル%～100モル%とするのが一般的である。

テトラカルボン酸2無水物及びその誘導体と上記ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体としてはテトラカルボン酸2無水物をもちいるのが一般的である。テトラカルボン酸2無水物のモル数とジアミン [I] と一般ジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎるとポリイミド膜の強度が不十分となる。又、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応における生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で0.05～5.0 dl/g（温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl）とするのが好ましい。

テトラカルボン酸2無水物と上記ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般にはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に上記ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸2無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

テトラカルボン酸2無水物と上記ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は-20から150℃、好ましくは-5から100℃の任意の温度を選択することができる。更に、このポリイミド前駆体を100～400℃で加熱脱水するか、又は通常用いられているピリジン／無水酢酸などのイミド化触

媒を用いて化学的イミド化を行うことによりポリイミドとすることができます。この場合、反応条件によりイミド化率は0～100%の間任意に制御できるが、配向膜として用いる場合、イミド化率は60～100%が好ましい。

本発明のポリイミドを電気・電子素子の絶縁膜、保護膜更には液晶表示素子の配向膜として使用するに際しては、基板上に均一膜厚のポリイミド塗膜を形成する必要がある。

このポリイミド塗膜を形成するには、通常はポリイミド前駆体溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、又、生成したポリイミド前駆体を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリイミド前駆体溶液の希釈溶媒及び／又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

それらの溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは単独でも混合して使用してもよい。更に、単独で均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。更に、ポリイミド膜と基板の密着性を向上させる目的で、得られたポリイミド前駆体溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

又、基板上で加熱イミド化させる温度は100～400℃の任意の温度を採用できるが、特に150～350℃の範囲が好ましい。

一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸2無水物と上記ジアミンを反応して得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、150～350℃、好ましくは120～250℃の任意の温度を選択できる。

又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。

この様にして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -アブチロラクトン等が挙げられる。

その他、単独ではこのポリイミドを溶解させない溶媒であっても、溶解性を損なわない範囲内であれば上記溶媒に加えても構わない。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

又、ポリイミド膜と基板の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

この溶液を基板に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば充分であり、通常は80から150°Cで充分である。

更に、液晶配向膜として用いる場合には、透明電極の付いたガラス又はプラスチックフィルム等の透明基板上に膜厚100から3000オングストロームのポリイミド膜を形成し、次いでポリイミド膜をラビング処理することにより液晶配向膜とすることができます。

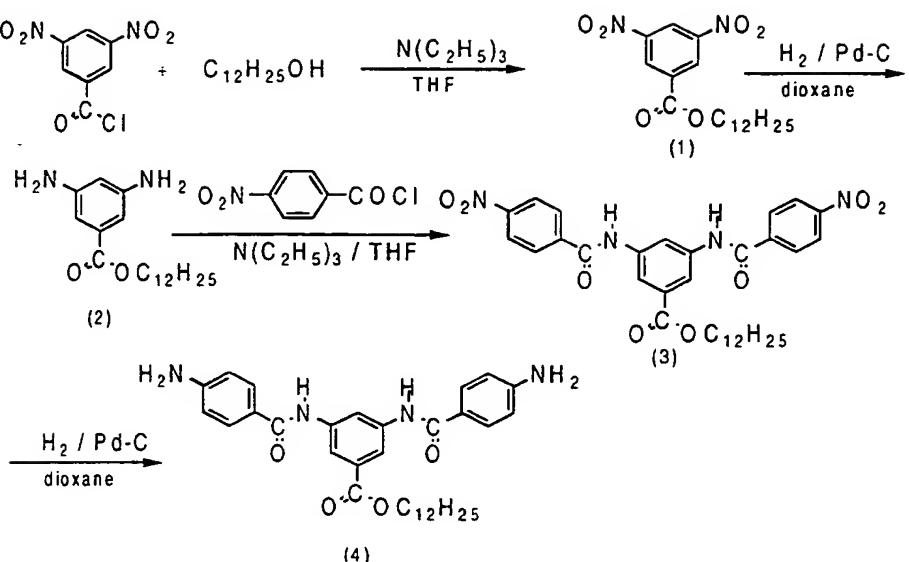
## 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

### ジアミンの合成

#### 実施例1

(n-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト) (4) の合成



500 ml フラスコに1-ドデカノール (65.01 g, 348.9 mmol) 、トリエチルアミン (44.00 g, 435.0 mmol) 、テトラヒドロフラン (410 ml) を加え均一溶液とした後、3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル (80.16 g, 347.7 mmol) のTHF溶液 (80 ml) を滴下した。その後、2.5時間還流攪拌した。反応溶液を水にあけ、析出した固体を濾別後、アセトニトリルで再結晶したところ、無色結晶が得られた (121.12 g, 収率: 82%)。IR、NMRスペクトルにより、この結晶はn-ドデシル-3,5-ジニトロベンゾエイト (1) であることが確認された。融点 64 °C。

n-ドデシル-3,5-ジニトロベンゾエイト (1) (25.13 g, 59.2 mmol) にジオキサン (250 ml) を加え、この溶液に窒素雰囲気下、Pd-C (1.51 g) を加えた後、水素雰囲気で7時間攪拌した。Pd-Cを濾過後、濾液を水にあけ、析出した結晶を濾過した。乾燥後、n-ヘキサンで再結晶を行い、薄黄色結晶 (18.46 g, 収率: 79%) を得た。IR、NMRスペクトルにより、この結晶はn-ドデシル-3,5-ジアミノベンゾエイト (2) であった。融点 64 °C。

200 ml フラスコにn-ドデシル-3,5-ジアミノベンゾエイト (2) (8.01 g, 20.3 mmol) 、トリエチルアミン (4.57 g, 45.2 mmol) 、テトラヒドロフラン (100 ml) を加え均一溶液とした後、4-ニトロ塩化ベ

ンゾイル (7. 93 g, 42.8 mmol) の THF 溶液 (50 ml) を滴下した。その後、6 時間還流攪拌した。反応溶液を水にあけ、析出した固体を濾別後、アセトニトリルで再結晶したところ、薄黄色結晶が得られた (10.15 g, 収率: 81%)。IR、NMR スペクトルにより、この結晶は n-ドデシル [3,5-ビス (4-ニトロベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト (3) であることが確認された。融点 189°C。

n-ドデシル [3,5-ビス (4-ニトロベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト (3) (7.99 g, 12.9 mmol) にジオキサン (160 ml) を加え、この溶液に窒素雰囲気下、Pd-C (0.87 g) を加えた後、水素雰囲気で 4 時間攪拌した。Pd-C を濾過後、濾液を水にあけ、析出した結晶を濾過した。乾燥後、THF-n-ヘキサンで再結晶を行い、薄黄色結晶 (4.25 g, 収率: 65%) を得た。IR、NMR スペクトルにより、この結晶は目的とする n-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト (4) (融点 186°C) であることが確認された。

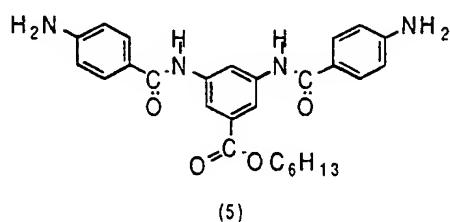
分析結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO, δ ppm) : 9.9 (2H, s), 8.6 (1H, s), 8.1 (2H, s), 7.8 (4H, d), 6.6 (4H, d), 5.8 (4H, s), 4.3 (2H, t), 1.7 (2H, m), 1.2-1.4 (18H, broad), 0.8 (3H, t).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3445, 3387, 3351 (NH<sub>2</sub>), 3304, 3200 (NH), 2955, 2922, 2853 (CH<sub>2</sub>), 1710 (COO), 1640, 1608 (CONH).

## 実施例 2

(n-ヘキシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイトの合成)



3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル (74.3 g, 322.5 mmol) とヘキシルアルコール (33.0 g, 323.6 mmol) を用い、実施例 1 と同様にして

n-ヘキシル-3,5-ジニトロベンゾエイトを得た (81.1 g, 収率: 85%)。

得られたジニトロ化合物 (33.4 g, 112.8 mmol) を用いて実施例1と同様に還元し、再結晶してn-ヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエイトが得られた (25.6 g, 収率: 96%)。

n-ヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエイト (24.0 g, 101.7 mmol) と4-ニトロ塩化ベンゾイル (39.7 g, 214.4 mmol) を用い、実施例1と同様にしてn-ヘキシル [3,5-ビス (4-ニトロベンゾイルアミノ)] ベンゾエイトを与えた (44.5 g, 収率: 82%)。

最後に、このジニトロ化合物 (20.4 g, 38.2 mmol) を実施例1と同様に還元し、再結晶してn-ヘキシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ)] (5) が得られた (14.8 g, 収率: 82%)。融点208°C。分析結果を以下に示す。

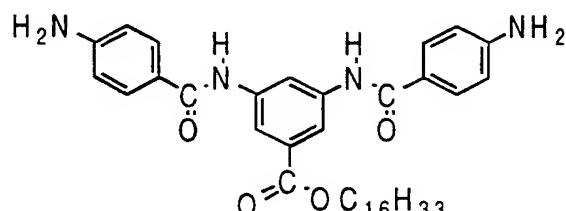
Mass (m/e) : 474 (M<sup>+</sup>) .

<sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO, δ ppm) : 9.9 (2H, s), 8.6 (1H, s), 8.1 (2H, s), 7.8 (4H, d), 6.6 (4H, d), 5.8 (4H, s), 4.3 (2H, t), 1.7 (2H, m), 1.2-1.4 (6H, broad), 0.9 (3H, t).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3445, 3339, 3351(NH<sub>2</sub>), 3304, 3204(NH), 2955, 2931(CH<sub>2</sub>), 1694(COO), 1645, 1605(CONH).

### 実施例3

(n-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ)] ベンゾエイト (6) の合成)



(6)

3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル (60.6 g, 263.0 mmol) とヘキサデシルアルコール (63.9 g, 263.9 mmol) を用い、実施例1と同様に

してn-ヘキサデシル-3,5-ジニトロベンゾエイトを得た (103.2 g, 収率: 90 %)。

得られたジニトロ化合物 (40.68 g, 93.3 mmol) を用いて実施例1と同様に還元し、再結晶してn-ヘキサデシル-3,5-ジアミノベンゾエイトが得られた (35.0 g, 収率: 100 %)。

ジアミン化合物 (16.7 g, 44.4 mmol) と4-ニトロ塩化ベンゾイル (17.3 g, 93.6 mmol) を用い、実施例1と同様にしてn-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-ニトロベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイトを与えた (25.4 g, 収率: 85 %)。

最後に、このジニトロ化合物 (13.4 g, 19.9 mmol) を実施例1と同様に還元し、再結晶してn-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] (6) が得られた (12.0 g, 収率: 98 %)。融点 139 °C。分析結果を以下に示す。

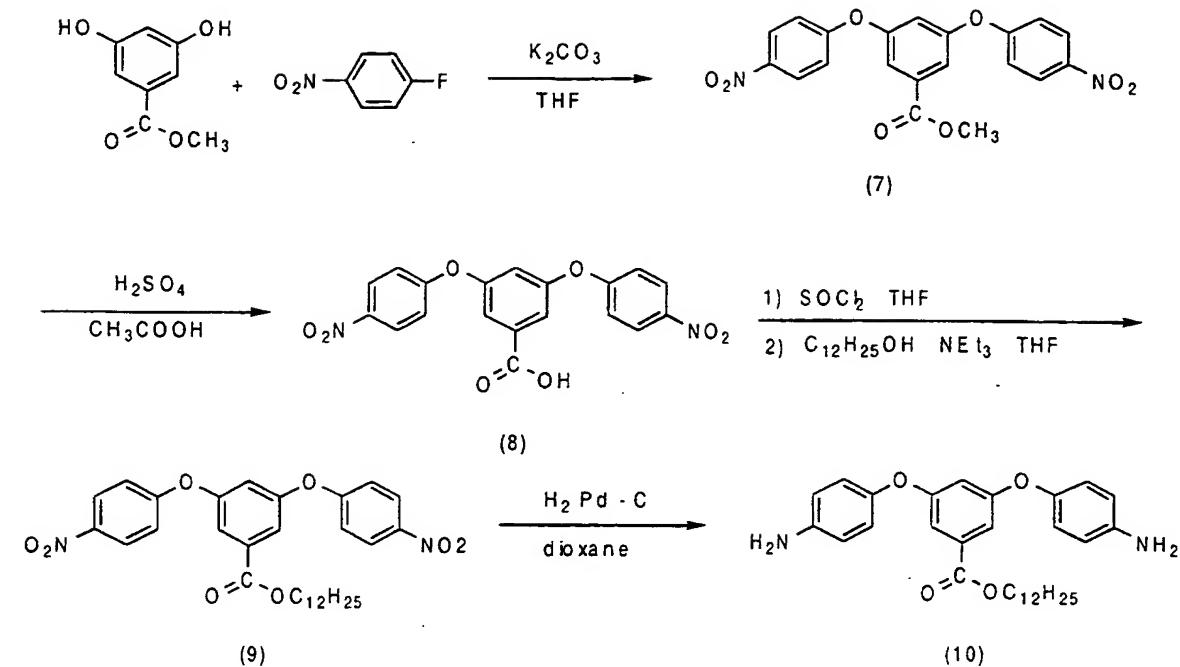
Mass (m/e) : 614 (M<sup>+</sup>) .

<sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO, δ ppm) : 10.0 (2H, s), 8.6 (1H, s), 8.1 (2H, s), 7.8 (4H, d), 6.6 (4H, d), 5.8 (4H, s), 4.3 (2H, t), 1.7 (2H, m), 1.2-1.4 (26H, broad), 0.8 (3H, t).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3388, 3346 (NH<sub>2</sub>), 3304, 3204 (NH), 2952, 2917, 2834 (CH<sub>2</sub>), 1708 (COO), 1645, 1609 (CONH).

#### 実施例 4

(n-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノフェノキシ) ] ベンゾエイト) (10) の合成)



500 ml フラスコに、常法により得られた3,5-ジヒドロキシメチルベンゾエイト（40.0 g, 238.1 mmol）、4-フッ化ニトロベンゼン（67.1 g, 475.8 mmol）、炭酸カリウム（65.4 g）、ジメチルアセトアミド（350 ml）を加え、90°Cで9時間攪拌を行った。反応溶液を濾過し、濾液を一昼夜放置した。析出した固体を濾別し、酢酸エチルで再結晶をしたところ、無色固体の3,5-ビス（4-ニトロフェノキシ）メチルベンゾエイト（7）を得た（78.5 g, 収率: 80%）。融点 183°C。

1 l フラスコに、先のジニトロ体（70.0 g, 170.7 mmol）、硫酸（17.5 g）、酢酸（600 ml）を入れ、8時間還流攪拌を行った。反応溶液を一昼夜放置し、析出した固体を濾別した。酢酸で再結晶を行い、無色結晶の3,5-ビス（4-ニトロフェノキシ）ベンゾエイト（8）を得た（59.3 g, 収率: 87%）。融点 230°C。

500 ml フラスコに、3,5-ビス（4-ニトロフェノキシ）ベンゾエイト（8）（45.0 g, 114.0 mmol）、塩化チオニル（250 ml）を入れ、3時間還流攪拌した。反応終了後、蒸留により過剰の塩化チオニルを除き、残査に THF（400 ml）を加えた。このTHF溶液を、n-ドデシルアルコール（23

5 g, 126.3 mmol)、トリエチルアミン (12.7 g, 125.7 mmol) のTHF溶液 (100 ml) に、80°Cにおいて滴下した。滴下終了後、15時間還流攪拌行った。溶媒を濃縮し、水 (1500 ml) にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、1N水酸化ナトリウムで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。さらに溶媒を減圧留去し、残査をアセトニトリルで再結晶し、n-ドデシル [3,5-ビス (4-ニトロフェノキシ) ] ベンゾエイト) (9) を得た (47.6 g, 収率: 74%)。融点 64°C。

n-ドデシル [3,5-ビス (4-ニトロフェノキシ) ] ベンゾエイト) (9) (15.7 g, 27.8 mmol) にジオキサン (300 ml) を加え、この溶液に窒素雰囲気下、Pd-C (1.7 g) を加えた後、水素雰囲気で6時間攪拌した。Pd-Cを濾過後、濾液を水にあけ、析出した結晶を濾過した。乾燥後、アセトニトリルで再結晶を行い、薄黄色結晶を得た (9.00 g, 収率: 64%)。融点 49°C。IR、NMR、Massスペクトルにより、この結晶は目的とするn-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト (10) であることが確認された。分析結果を以下に示す。

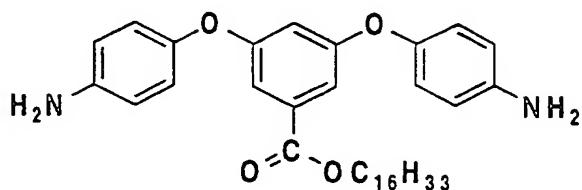
Mass (m/e) : 504 (M<sup>+</sup>) .

<sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO, δ ppm) : 7.2 (2H, s), 6.9 (4H, d), 6.7 (1H, s), 6.6 (4H, d), 4.2 (2H, t), 3.8 (4H, s), 1.6 (2H, m), 1.1-1.3 (18H, broad), 0.9 (3H, t).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3459, 3374 (NH<sub>2</sub>), 3304, 3200 (NH), 2959, 2917, 2847 (CH<sub>2</sub>), 1708 (COO), 1216 (ArO).

### 実施例 5

(n-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト (11) の合成)



(11)

実施例 4 で得られた3,5-ビス (4-ニトロフェノキシ) ベンゾエイト (8) (25.6 g, 64.6 mmol) 、n-ヘキサデシルアルコール (17.3 g, 71.5 mmol) を用いて実施例 4 と同様にしてn-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-ニトロフェノキシ) ] ベンゾエイトが得られた (32.4 g, 収率: 81%)。

最後に、このジニトロ化合物 (16.4 g, 26.5 mmol) を実施例 4 と同様に還元し、再結晶してn-ヘキサデシル [3,5-ビス (4-アミノフェノキシ) ] ベンゾエイト (11) が得られた (13.5 g, 収率: 91%)。融点 54 °C。分析結果を以下に示す。

Mass (m/e) : 560 (M<sup>+</sup>) .

<sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO, δ ppm) : 7.2(2H, s), 6.8(4H, d), 6.6(1H, s), 6.5(4H, d), 4.2(2H, t), 3.8(4H, s), 1.6(2H, m), 1.1-1.4(26H, broad), 0.9(3H, t).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3460, 3376(NH<sub>2</sub>), 3302, 3200(NH), 2960, 2917, 2847(CH<sub>2</sub>), 1708(COO), 1216(ArO).

### 実施例 6

(ポリイミドの製造)

実施例 1 で得られたn-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト 5 g (10.5mmol) と1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物 2.1 g (10.5 g) をN-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20 °Cで8時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0.80 d l/g (濃度 0.5 g/dl、N-メチルピロリドン中、30 °C) であった。

この溶液を 180 °C、1 時間熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜の IR 測定を行い、ドデシル基を有するポリイミドであることを確認した。

### 実施例 7

実施例 1 で得られたn-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト 5 g (10.5 mmol) とビシクロ [3,3,0] -オクタン-テトラカルボン酸2無水物 2.6 g (10.5 mmol) をN-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20 °Cで8時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を

調製した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0.70 d l/g (濃度 0.5 g/d l、N-メチルピロリドン中、30°C) であった。

この溶液にイミド化触媒として無水酢酸およびピリジンを加え、60°Cで1時間反応させて可溶性ポリイミド樹脂溶液を得た。この溶液を 500 g のメタノールに投入し、得られた沈殿をろ過し、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末は NMR より 70% イミド化されていることが確認された。また得られた塗膜の IR 測定を行い、ドデシル基を有するポリイミドであることを確認した。

#### 実施例 8

実施例 1 で得られた n-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト 5 g (10.5 mmol) と 3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸 2 無水物 2.9 (10.5 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20°Cで8時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0.75 d l/g (濃度 0.5 g/d l、N-メチルピロリドン中、30°C) であった。

この溶液にイミド化触媒として無水酢酸およびピリジンを加え、60°Cで1時間反応させて可溶性ポリイミド樹脂溶液を得た。この溶液を 500 g のメタノールに投入し、得られた沈殿をろ過し、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末は NMR より 90% イミド化されていることが確認された。また、得られた塗膜の IR 測定を行い、ドデシル基を有するポリイミドであることを確認した。

#### 実施例 9

実施例 1 で得られた n-ドデシル [3,5-ビス (4-アミノベンゾイルアミノ) ] ベンゾエイト 5 g (10.5 mmol) と 3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3,5:6 2 無水物 2.6 g (10.5 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20°Cで8時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0.55 d l/g (濃度 0.5 g/d l、N-メチルピロリドン中、30°C) であった。

この溶液にイミド化触媒として無水酢酸およびピリジンを加え、60°Cで1時

間反応させて可溶性ポリイミド樹脂溶液を得た。この溶液を 500 g のメタノールに投入し、得られた沈殿をろ過し、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末は NMR より 90% イミド化されていることが確認された。また得られた塗膜の IR 測定を行い、ドデシル基を有するポリイミドであることを確認した。

#### 実施例 10 ~ 20

実施例 2 ~ 5 で合成したジアミンを用い、実施例 6 ~ 9 に用いたテトラカルボン酸 2 無水物を用い、それぞれの実施例に準じてポリイミドを合成し、実施例 6 に準じ IR 測定を行い、目的とするポリイミドであることを確認した。以下の表 1 にポリイミドの前駆体溶液の還元粘度（濃度 0.5 g / d.l、N-メチルピロリドン中、30 °C）を記載する。

表 1

実施例 ジアミン テトラカルボン酸 2 無水物 還元粘度 (d1/g)

10	実施例 2	実施例 6	1.05
11	実施例 2	実施例 7	0.82
12	実施例 2	実施例 8	0.77
13	実施例 2	実施例 9	0.60
14	実施例 3	実施例 6	0.74
15	実施例 3	実施例 7	0.75
16	実施例 3	実施例 8	0.65
17	実施例 3	実施例 9	0.53
18	実施例 4	実施例 6	1.14
19	実施例 4	実施例 7	0.96
20	実施例 4	実施例 8	0.88
21	実施例 4	実施例 9	0.67
22	実施例 5	実施例 6	1.03

2 3	実施例 5	実施例 7	0. 8 9
2 4	実施例 5	実施例 8	0. 8 3
2 5	実施例 5	実施例 9	0. 6 0

### 比較例 1

ジアミンとしてヘキサデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼンを用い 5 g (14. 3 mmol) と 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸 2 無水物 2. 8 g (14. 3 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20℃で 8 時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0. 35 dl/g (濃度 0. 5 g/dl、N-メチルピロリドン中、30℃) と低いものであった。

### 比較例 2

ジアミンとしてヘキサデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼンを用い 5 g (14. 3 mmol) とビシクロ [3,3,0] -オクタン-1-テトラカルボン酸 2 無水物 3. 6 g (14. 3 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20℃で 4 時間攪拌し重縮合反応を行ったが、重合はほとんど進行せずオリゴマーが生成するのみであった。また加熱を行ったが改善効果は見られなかった。

### 比較例 3

ジアミンとしてヘキサデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼンを用い 5 g (14. 3 mmol) と 3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸 2 無水物 4. 3 g (14. 3 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20℃で 4 時間攪拌し重縮合反応を行ったが、重合はほとんど進行せずオリゴマーが生成するのみであった。また加熱を行ったが改善効果は見られなかった。

### 比較例 4

ジアミンとしてヘキサデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼンを用い 5 g (14. 3 mmol) と 3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3.5:62 無水物 3. 6 g (14. 3 mmol) を N-メチルピロリドン 40 g に溶解して、20℃で 4 時間攪拌し重縮合反応を行ったが、重合はほとんど進行せずオリゴマーが生成するのみ

であった。また加熱を行ったが改善効果は見られなかった。

### 実施例 26～45

#### (液晶配向膜の製造)

次に実施例 6 から 25 で得られたポリイミド前駆体もしくはポリイミド溶液をガラス基板上にコートし、180 °C で熱処理してポリイミド塗膜を形成させ、以下に示す方法により液晶配向膜とした際の液晶の配向均一性およびチルト角を測定した。

チルト角の評価：実施例 6～21 及び比較例 1 で得たのポリイミド前駆体もしくはポリイミド溶液を N-メチルピロリドンもしくは γ-ブチロラクトンで希釈し、樹脂濃度 5 % の溶液とし、透明電極付きガラス基板に 3500 回転／分でスピンドルコートし、80 °C で 10 分、250 °C で 1 時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。この塗膜を布でラビング後、23 μm のスペーサーを挟んでラビング方向を平行にして組立て、液晶（メルク社製：ZLI-2003）を注入してホメオトロピックもしくはホモジニアス配向したセルを作成した。

このセルについて、120 °C 1 時間熱処理後、偏光顕微鏡下液晶配向の均一性を確認し、結晶回転法もしくは磁場容量法でチルト角を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	ポリイミド	ジアミン	チルト角	配向均一性
(実施例)	(実施例)		(°)	

26	6 *	1	90	均一
27	7	1	90	均一
28	8	1	90	均一
29	9	1	90	均一
30	10 *	2	6	均一
31	11	2	2	均一
32	12	2	3	均一

3 3	1 3	2	3	均一
3 4	1 4 *	3	9 0	均一
3 5	1 5	3	9 0	均一
3 6	1 6	3	9 0	均一
3 7	1 7	3	9 0	均一
3 8	1 8 *	4	9 0	均一
3 9	1 9	4	9 0	均一
4 0	2 0	4	9 0	均一
4 1	2 1	4	9 0	均一
4 2	2 2 *	5	9 0	均一
4 3	2 3	5	9 0	均一
4 4	2 4	5	9 0	均一
4 5	2 5	5	9 0	均一

## 比較例

1	1	9 0	不均一
---	---	-----	-----

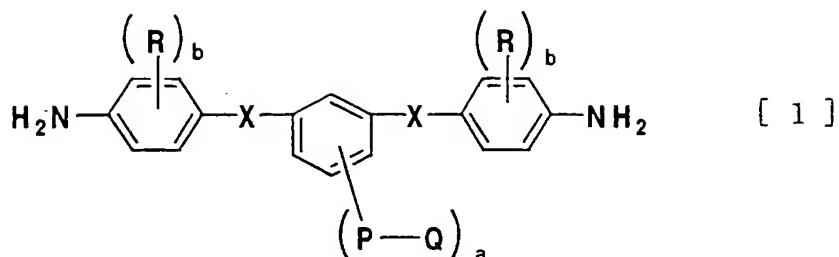
\* ポリイミド前駆体溶液を用いた。

## 産業上の利用可能性

本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、酸2無水物の構造によらず、すみやかに重合する高い反応性を有するため、対応する高分子量のポリイミドが容易に得られる。さらには液晶表示素子の配向膜用のポリイミドの場合には、液晶を均一に配向させ、所望のチルト角が容易に得られる。

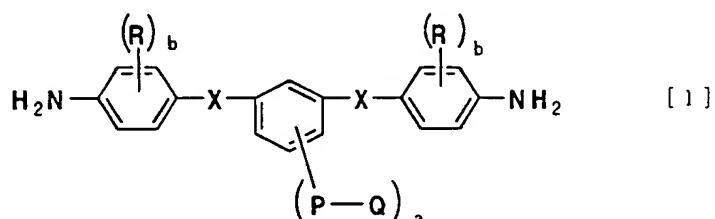
## 請求の範囲

## 1. 一般式 [1]

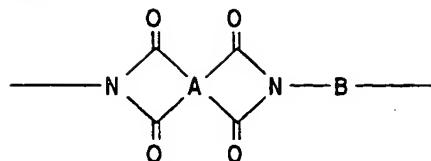


(式中、XおよびPはおのおの独立に単結合または-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHC(O)-より選ばれる2価の有機基であり、Qは炭素数1～22の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基を表し、aは1～4の整数で置換基の数を表し、Rはフッ素、メチル基及びトリフルオロメチル基より選ばれる置換基であり、bは0～4の整数で置換基の数を表す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体。

## 2. 一般式 [1]



(式中、XおよびPはおのおの独立に単結合または-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHC(O)-より選ばれる2価の有機基であり、Qは炭素数1～22の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基を表し、aは1～4の整数で置換基の数を表し、Rはフッ素、メチル基及びトリフルオロメチル基より選ばれる置換基であり、bは0～4の整数で置換基の数を表す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%含有するジアミンとテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物とを反応させ、還元粘度が0.05～5.0dl/g（温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl）のポリイミド前駆体とし、これを閉環させてなる、一般式 [2]



[ 2 ]

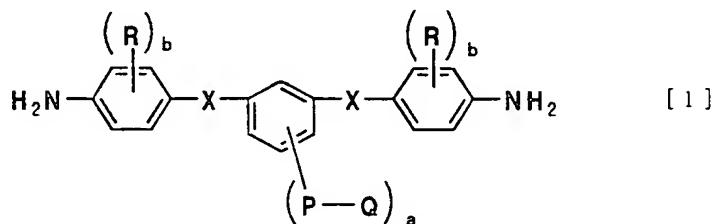
(式中、Aはテトラカルボン酸を構成する4価の有機基を表し、Bはジアミンを構成する2価の有機基を表す。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミド。

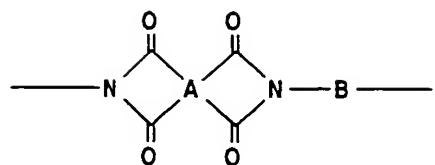
3. テトラカルボン酸2無水物が脂環式テトラカルボン酸2無水物である請求項2記載のポリイミド。

4. 脂環式テトラカルボン酸2無水物が1,2,3,4-シクロブantanテトラカルボン酸2無水物、ビシクロ[3,3,0]オクタン-テトラカルボン酸2無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸2無水物及び3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3,5:6 2無水物の中から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸2無水物である請求項3記載のポリイミド。

5. 一般式 [ 1 ]



(式中、XおよびPはおのおの独立に単結合または-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHC(O)-より選ばれる2価の有機基であり、Qは炭素数1~22の直鎖状アルキル基もしくは直鎖状フッ素含有アルキル基を表し、aは1~4の整数で置換基の数を表し、Rはフッ素、メチル基及びトリフルオロメチル基より選ばれる置換基であり、bは0~4の整数で置換基の数を表す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%含有するジアミンとテトラカルボン酸2無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物とを反応させ、還元粘度が0.05~5.0dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させてなる、一般式 [ 2 ]



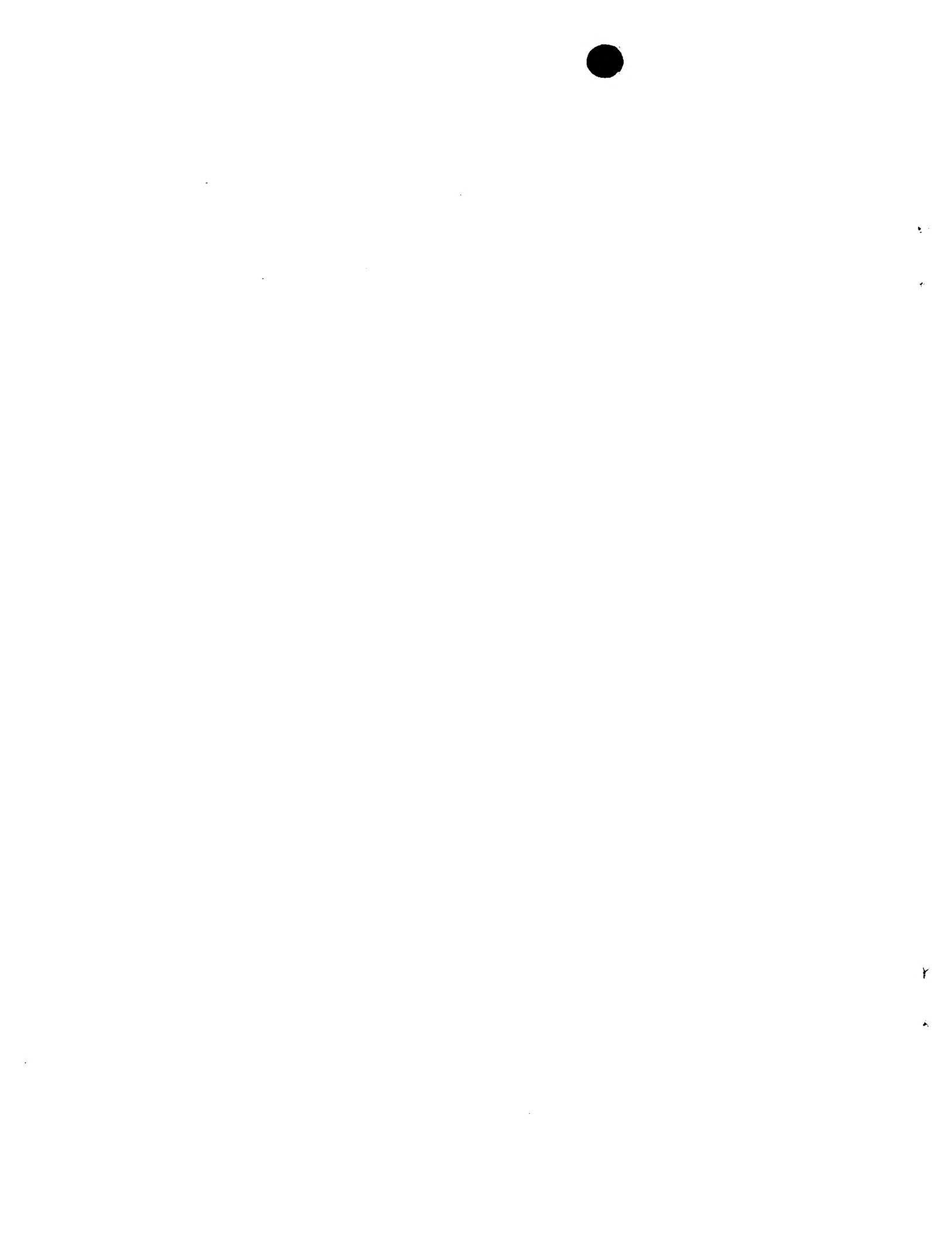
[ 2 ]

(式中、Aはテトラカルボン酸を構成する4価の有機基を表し、Bはジアミンを構成する2価の有機基を表す。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有してなる液晶配向膜。

6. テトラカルボン酸2無水物が脂環式テトラカルボン酸2無水物である請求項5に記載の液晶配向膜。

7. 脂環式テトラカルボン酸2無水物が1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物、ビシクロ[3,3,0]一オクタン-テトラカルンボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸及び3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3,5:62無水物の中から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸2無水物である請求項6記載の液晶配向膜。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04250

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 223/80,  
 G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
 G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 CA (STN), REGISTRY

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-16601, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 25 January, 1994 (25.01.94) (Family: none)	1
X	JP, 6-16597, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 25 January, 1994 (25.01.94) (Family: none)	1
X	JP, 5-301849, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 16 November, 1993 (16.11.93) (Family: none)	1
X	JP, 5-117211, A (Mita Ind. Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), page 10; implementation example (Family: none)	1
A	JP, 6-145347, A (Hitachi Chem. Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94) (Family: none)	2-4
A	JP, 5-294903, A (Hitachi Chem. Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93) (Family: none)	2-4
A	WO, 98/02776, A1 (Nissan Chem. Ind. Ltd.), 22 January, 1998 (22.01.98), & EP, 911680, A1 & JP, 10-123532, A	2-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 08 September, 2000 (08.09.00)Date of mailing of the international search report  
 19 September, 2000 (19.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04250

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& CN, 1225179, A WO, 99/28783, A1 (Nissan Chem. Co., Ltd.), 10 June, 1999 (10.06.99), & JP, 11-249148, A	2-7
P,A	JP, 2000-80164, A (Nissan Chemical Industries Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-302376, A (Ube Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-269267, A (Ube Industries, Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-202339, A (Sumitomo Bakelite Company Limited), 30 July, 1999 (30.07.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-181090, A (Sumitomo Bakelite Company Limited), 06 July, 1999 (06.07.99) (Family: none)	2-7

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04250

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
 G02F1/1337

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
 G02F1/1337

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-16601, A (富士化学工業株式会社) 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1
X	JP, 6-16597, A (富士化学工業株式会社) 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1
X	JP, 5-301849, A (富士化学工業株式会社) 16. 11 月. 1993 (16. 11. 93) (ファミリーなし)	1
X	JP, 5-117211. A (三田工業株式会社) 14. 5月. 1	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08. 09. 00

## 国際調査報告の発送日

19.09.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 駒見高

月	4	J	8827
---	---	---	------

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	993 (14. 05. 93) 第10頁及び実施例 (ファミリーなし)	
A	JP, 6-145347, A (日立化成工業株式会社) 24. 5月. 1994 (24. 05. 94) (ファミリーなし)	2-4
A	JP, 5-294903, A (日立化成工業株式会社) 9. 11月. 1993 (09. 11. 93) (ファミリーなし)	2-4
A	WO, 98/02776, A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 22. 1月. 1998 (22. 01. 98) & EP, 911680, A1 & JP, 10-123532, A&CN, 1225179, A	2-7
A	WO, 99/28783, A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 10. 6月. 1999 (10. 06. 99) & JP, 11-249148, A	2-7
P, A	JP, 2000-80164, A (日産化学工業株式会社) 21. 3月. 2000 (21. 03. 00) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-302376, A (宇部興産株式会社) 2. 11月. 1999 (02. 11. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-269267, A (宇部興産株式会社) 5. 10月. 1999 (05. 10. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-202339, A (住友ベークライト株式会社) 30. 7月. 1999 (30. 07. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-181090, A (住友ベークライト株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99) (ファミリーなし)	2-7

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NC-232	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04250	国際出願日 (日.月.年) 28.06.00	優先日 (日.月.年) 30.06.99
出願人(氏名又は名称) 日産化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。

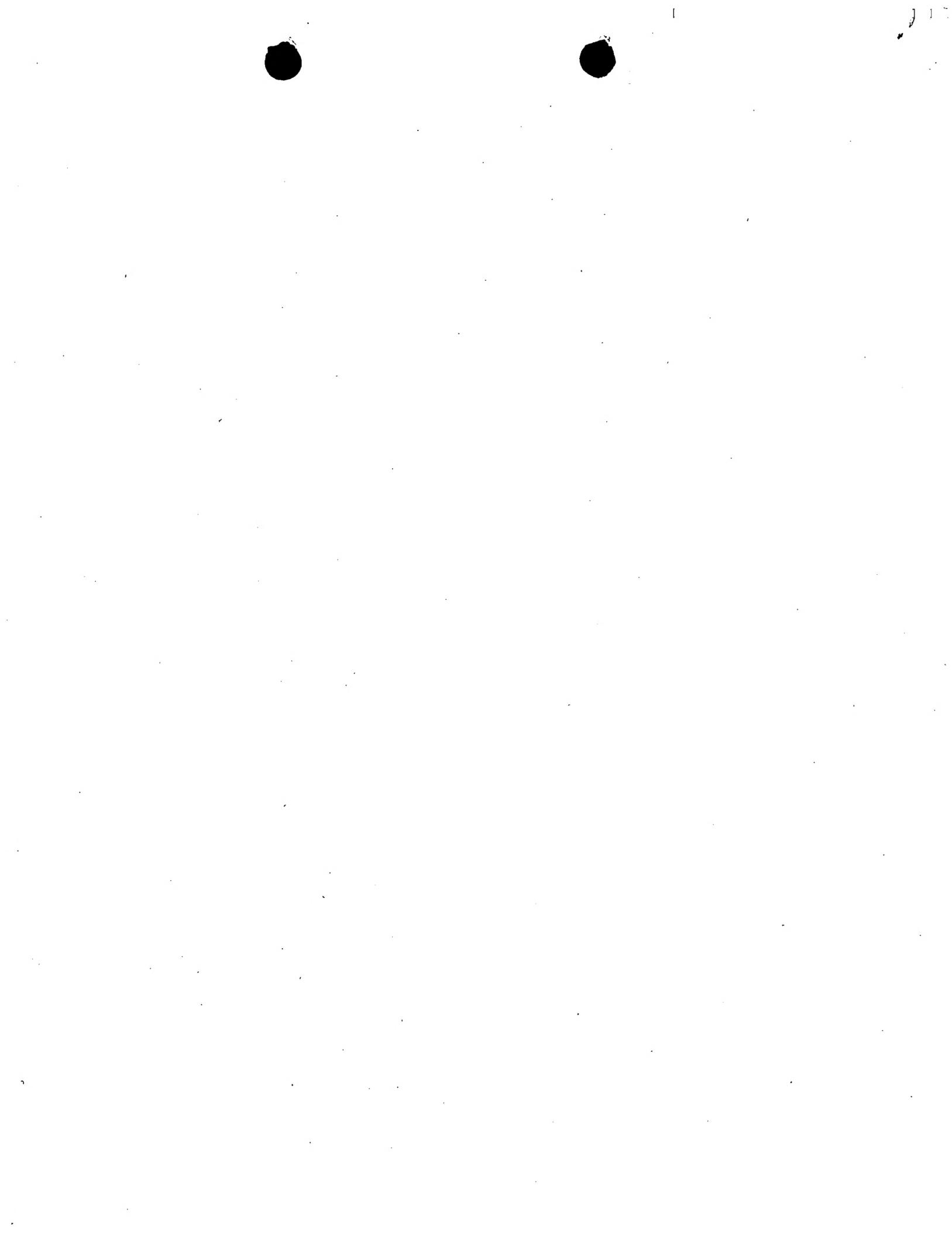
第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C08G 73/10,  
C07C 211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
G02F 1/1337

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C08G 73/10,  
C07C 211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
G02F 1/1337

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-16601, A (富士化学工業株式会社) 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1
X	JP, 6-16597, A (富士化学工業株式会社) 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1
X	JP, 5-301849, A (富士化学工業株式会社) 16. 11 月. 1993 (16. 11. 93) (ファミリーなし)	1
X	JP, 5-117211. A (三田工業株式会社) 14. 5月. 1	1

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08. 09. 00

## 国際調査報告の発送日

19.09.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高

名印  
4 J 8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	993 (14. 05. 93) 第10頁及び実施例 (ファミリーなし)	
A	JP, 6-145347, A (日立化成工業株式会社) 24. 5 月. 1994 (24. 05. 94) (ファミリーなし)	2-4
A	JP, 5-294903, A (日立化成工業株式会社) 9. 11 月. 1993 (09. 11. 93) (ファミリーなし)	2-4
A	WO, 98/02776, A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 22. 1 月. 1998 (22. 01. 98) & EP, 911680, A1 & JP, 10-123532, A&CN, 1225179, A	2-7
A	WO, 99/28783, A1 (NISSAN CHEM IND LTD) 10. 6 月. 1999 (10. 06. 99) & JP, 11-249148, A	2-7
P, A	JP, 2000-80164, A (日産化学工業株式会社) 21. 3月. 2000 (21. 03. 00) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-302376, A (宇部興産株式会社) 2. 11月. 1999 (02. 11. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-269267, A (宇部興産株式会社) 5. 10月. 1999 (05. 10. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-202339, A (住友ベークライト株式会社) 3 0. 7月. 1999 (30. 07. 99) (ファミリーなし)	2-7
P, A	JP, 11-181090, A (住友ベークライト株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99) (ファミリーなし)	2-7



## 特許協力条約

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 15 JUN 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 NC-232	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04250	国際出願日 (日.月.年) 28.06.00	優先日 (日.月.年) 30.06.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' C08G73/10, C07C211/54, 211/56, 217/92 229/60, 233/80, G02F1/1337		
出願人（氏名又は名称） 日産化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で        ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I  国際予備審査報告の基礎  
II  優先権  
III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成  
IV  発明の単一性の欠如  
V  PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明  
VI  ある種の引用文献  
VII  国際出願の不備  
VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 15.12.00	国際予備審査報告を作成した日 01.06.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線
	4 J 2941



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 2-7 有  
請求の範囲 1 無

進歩性 (I S)

請求の範囲 2-7 有  
請求の範囲 1 無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-7 有  
請求の範囲 無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1 (JP, 6-16601, A (富士化学工業株式会社)) から新規性を有さない。請求の範囲1に記載されたジアミノベンゼン誘導体は、文献1の請求項1に開示されている。

請求の範囲1に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献2 (JP, 6-16597, A (富士化学工業株式会社)) から新規性を有さない。請求の範囲1に記載されたジアミノベンゼン誘導体は、文献2の請求項1に開示されている。

請求の範囲1に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献3 (JP, 5-301849, A (富士化学工業株式会社)) から新規性を有さない。請求の範囲1に記載されたジアミノベンゼン誘導体は、文献3の請求項1に開示されている。

請求の範囲1に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献4 (JP, 5-117211, A (三田工業株式会社)) から新規性を有さない。請求の範囲1に記載されたジアミノベンゼン誘導体は、文献4の第10頁第17欄に開示されている。



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

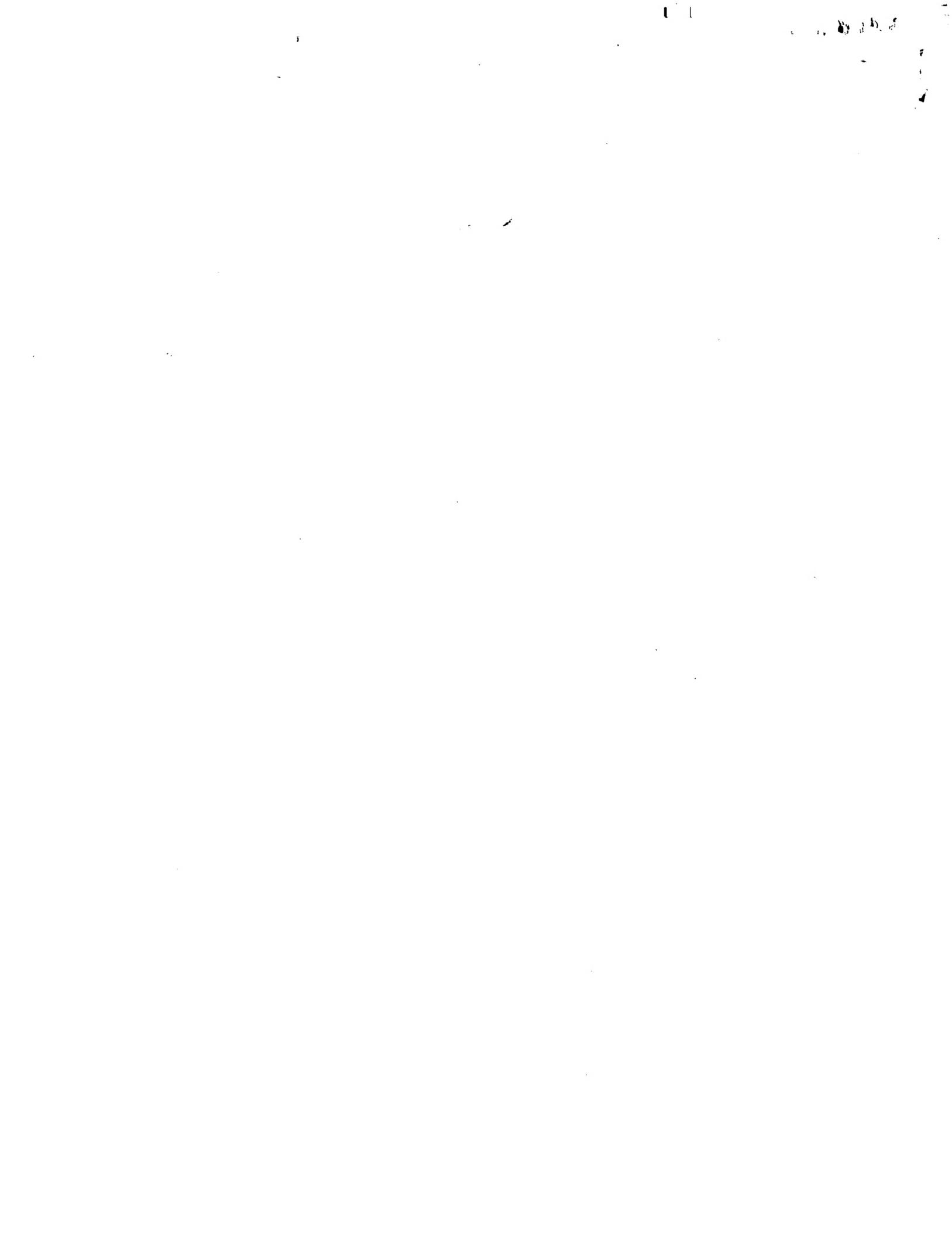
SENMYO, Kenji  
 Torimoto Kogyo Building  
 38, Kanda-Higashimatsushitacho  
 Chiyoda-ku  
 Tokyo 101-0042  
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 November 2000 (07.11.00)	
Applicant's or agent's file reference NC-232	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP00/04250	International filing date (day/month/year) 28 June 2000 (28.06.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)
Applicant NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 June 1999 (30.06.99)	11/185164	JP	12 Sept 2000 (12.09.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Tessadel PAMPLIEGA <i>Tess</i>
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SENMYO, Kenji  
Torimoto Kogyo Building  
38, Kanda-Higashimatsushitacho  
Chiyoda-ku  
Tokyo 101-0042  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)  
11 January 2001 (11.01.01)

Applicant's or agent's file reference  
NC-232

### IMPORTANT NOTICE

International application No.  
PCT/JP00/04250

International filing date (day/month/year)  
28 June 2000 (28.06.00)

Priority date (day/month/year)  
30 June 1999 (30.06.99)

Applicant  
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 11 January 2001 (11.01.01) under No. WO 01/02466

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NC-232	FOR FURTHER ACTION <span style="float: right;">See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)</span>	
International application No. PCT/JP00/04250	International filing date (day/month/year) 28 June 2000 (28.06.00)	Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 73/10, C07C 211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80, G02F 1/1337		
Applicant NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 December 2000 (15.12.00)	Date of completion of this report 01 June 2001 (01.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

international application No.

PCT/JP00/04250

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-7	YES
	Claims	1	NO
Inventive step (IS)	Claims	2-7	YES
	Claims	1	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

The invention described in claim 1 does not appear to possess novelty based on document 1 cited in the ISR [JP, 6-16601, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.)]. The diaminobenzene derivative described in claim 1 is disclosed in claim 1 of document 1.

The invention described in claim 1 does not appear to possess novelty based on document 2 cited in the ISR [JP, 6-16597, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.)]. The diaminobenzene derivative described in claim 1 is disclosed in claim 1 of document 2.

The invention described in claim 1 does not appear to possess novelty based on document 3 cited in the ISR [JP, 5-301849, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.)]. The diaminobenzene derivative described in claim 1 is disclosed in claim 1 of document 3.

The invention described in claim 1 does not appear to possess novelty based on document 1 cited in the ISR [JP, 5-117211, A (Mita Ind. Ltd.)]. The diaminobenzene derivative described in claim 1 is disclosed in column 17 of page 10 of document 4.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N.

PCT/JP00/04250

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 223/80,  
 G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G73/10,  
 C07C211/54, 211/56, 217/92, 229/60, 233/80,  
 G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 CA (STN), REGISTRY

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-16601, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 25 January, 1994 (25.01.94) (Family: none)	1
X	JP, 6-16597, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 25 January, 1994 (25.01.94) (Family: none)	1
X	JP, 5-301849, A (Fuji Kagaku Kogyo K.K.), 16 November, 1993 (16.11.93) (Family: none)	1
X	JP, 5-117211, A (Mita Ind. Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), page 10; implementation example (Family: none)	1
A	JP, 6-145347, A (Hitachi Chem. Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94) (Family: none)	2-4
A	JP, 5-294903, A (Hitachi Chem. Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93) (Family: none)	2-4
A	WO, 98/02776, A1 (Nissan Chem. Ind. Ltd.), 22 January, 1998 (22.01.98), & EP, 911680, A1 & JP, 10-123532, A	2-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
 08 September, 2000 (08.09.00)

Date of mailing of the international search report  
 19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04250

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& CN, 1225179, A WO, 99/28783, A1 (Nissan Chem. Co., Ltd.), 10 June, 1999 (10.06.99), & JP, 11-249148, A	2-7 A3013
P,A	JP, 2000-80164, A (Nissan Chemical Industries Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-302376, A (Ube Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-269267, A (Ube Industries, Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-202339, A (Sumitomo Bakelite Company Limited), 30 July, 1999 (30.07.99) (Family: none)	2-7
P,A	JP, 11-181090, A (Sumitomo Bakelite Company Limited), 06 July, 1999 (06.07.99) (Family: none)	2-7

